

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-284528

(P2000-284528A)

(43)公開日 平成12年10月13日(2000. 10. 13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>7</sup> (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1 2 H 0 0 5
9/08			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平8-348546

(22)出願日 平成8年12月26日(1996. 12. 26)

(71)出願人 395000038

ヘキストインダストリー株式会社

東京都港区赤坂8-10-16

(72)発明者 西岡 寿己

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(72)発明者 福沢 純一

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成できる静電荷像現像用トナーの提供

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷制御剤を主成分とする現像用トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、このポリオレフィン樹脂がGPCにより測定した数平均分子量(Mn)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクション、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i.v.) $\geq 0.25$ dl/gで、DIN 53461-B 法による熱変形温度(HDT)が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量(Mn)が7500以上で重量平均分子量(Mw)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれるものを用いることによって解決される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量(M<sub>n</sub>)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i. v.)  $\geq 0.25$  dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度(HDT)が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量(M<sub>n</sub>)が7500以上で重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1～100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99～0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマー又はジエン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1～3の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 機能付与剤としてアミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類のワックスを用いたことを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCによる測定した数平均分子量(M<sub>n</sub>)で7500未満、7500以上25,000未満そして25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションを含有することを特徴とする請求項1～5の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナ

ー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

10 【0002】また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に適用される前記トナーに関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がりを背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号(平成7年12月29日出願)により、加熱ローラー定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮されることを述べた。

30 【0004】しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラー定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースター規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平7年第354063号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

40 【0005】因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方表は表1に示される。

3  
(表1) トナーの一般的処方

4  
(単位: 重量%)

	結着樹脂	着色剤	電荷調整剤	機能付与剤	磁性粉	溶剤
乾式二成分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-
乾式非磁性一成分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-
乾式磁性一成分系	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60	-
乾式重合系	50~100	0~20	0~10	0~20		
液乾式トナー	15~50	0~10	0~5	0~10	-	50~70
液体トナー	15~50	0~10	0~5	0~10	-	50~70

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、結着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量(Mn)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i.v.) $\geq 0.25$  dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度(HDT)が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量(Mn)が7500以上で重量平均分子量(Mw)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

【0008】従って本発明は、結着樹脂、着色剤、機能付与剤(一般的には離型剤としてのワックス)および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレ\*50

\*ン等の $\alpha$ -オレフィン(広義には非環式オレフィン)とシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重結合を持った脂環式化合物(シクロオレフィン)との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン系、チグラ系触媒を用いた重合法により得られた重合物である。

【0009】この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号、特開平5-9223号、特開平6-271628号などに開示されており、非環式オレフィンの1種類以上のモノマーとシクロオレフィンの1種類以上のモノマーを-78~150℃、特に好ましくは20~80℃および圧力0.01~64バールでアルミノキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニウムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。

【0010】脂肪族または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。触媒の活性度ならびに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、重合時間、重合温度の条件を調整しなければならない。

【0011】また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50:1~1:50で、特に好ましくは20:1~1:20に調整される。共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点(Tg)は、これらの仕込割合に大きく影響さ



れ、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を10～15重量%にすると、Tgはほぼ60～70℃となる。

【0012】また環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量や極限粘度の物性値は、反応時間や反応温度などの重合条件により変わるので、これにより所望の数平均分子量や極限粘度を有する前記樹脂を得ることができる。本発明で使用する無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子量が1500未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは4000～15000未満の範囲にあり、i. v. (極限粘度) < 0.25 dl/gで、HDT (熱変形温度 DIN 53461-B) < 70℃の低粘度の樹脂と、GPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは15000から100000の範囲にあり、i. v.  $\geq 0.25$  dl/gでHDT  $\geq 70$ ℃の高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも1つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持ってもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、Mnが7500というのはMwが15000にほぼ相当する。

【0013】前記の高・低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、極限粘度i. v. および熱変形温度(HDT)を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられるMw/Mnが1～2.5と小さいこと、即ち単分散および単分散に近いために、ヒートレスボンズ性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帯電量分布の均一性や帯電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に溶融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスボンズ性がより優れたもの

となり好ましい。

【0014】また前記の高・および低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF6B (ヘキスト社製) を添加し、十分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも充分に応用が可能である。また当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0015】また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスボンズに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0016】本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

【0017】非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

【0018】また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低・高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

【0019】つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を

有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

【0020】相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部として場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合体、スチレン-アクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいはこれらの混合物をいう。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0021】環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。ただし、該樹脂を重合させる場合に、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、アクリル酸系モノマーを混合すると、メタロセン触媒の活性の低下により重合させることができない。よって、先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法がとられる。

【0022】このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は大きくわけて2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの

部分に無水マレイン酸を反応させるものである。この方法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1~15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。該樹脂に対して重量比で1%未満の無水マレイン酸の導入は、他の樹脂との相溶性や顔料の分散性に効果を示さない。また無水マレイン酸が15%を超えると分子間架橋が発生し易くなり、分子量が極度に増大して、混練性、粉碎性が実用に適さなくなる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

【0023】また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

【0024】他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリー等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば靱性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示(米国特許第4,693,941号明細書)され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20~80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅(II)で中和したものが報告されている。

【0025】本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

【0026】即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために



外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

【0027】この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ-第三ブチル-サリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

10

\*

分子量測定のためのGPC測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム：JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相：1, 2-ジクロロベンゼン(135℃)  
(流速 0.5mL/分)

検出器：示差屈折計

極限粘度の測定法：デカリン100mLに該樹脂0.5gを均等に溶解させた  
ときの、135℃における固有粘度

#### (トナーの調製方法1)

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、アミドワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### 【0030】(トナーの調製方法2)

乾式磁性一成分系；磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、体質顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナー※

\*【0028】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンターに応用できる。

#### 【0029】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

※を作成した。

#### 【0031】(トナーの調整方法3)

乾式重合系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量%を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量%に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。

#### 【0032】(トナーの調整法4)

液乾式系；乾式重合系の処方得られたトナー40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

#### (トナーの調製方法5)

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）1重量部、電荷調整剤（ヘキスト社製、リフレックスブルーR51）0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

#### 【0033】

40

11  
表1

実施例又は 比較例No.	トナーの 調整方法	結着樹脂の処方			
		サンプルNo.	重量%	サンプルNo.	重量%
実施例1	1及び3	1	89.5	—	—
実施例2	1及び3	1	60	2	29.5
実施例3	1及び3	1	60	7	29.5
実施例4	1及び3	3	89.5	—	—
実施例5	1及び3	3	60	7	29.5
実施例6	1及び3	5	89.5	—	—
実施例7	1及び3	5	60	7	29.5
実施例8	1及び3	1	60	2	14.5
				9	15
実施例9	2	1	52.5	—	—
実施例10	2	1	30	2	22.5
実施例11	2	1	30	7	22.5
実施例12	2	1	30	8	22.5
実施例13	2	3	52.5	—	—
実施例14	2	3	30	7	22.5
実施例15	2	3	30	8	22.5
実施例16	2	5	52.5	—	—
実施例17	2	5	30	7	22.5
実施例18	2	5	30	8	22.5
実施例19	2	1	30	2	11
	2			9	11.5
実施例20	4及び5	1	39.4	—	—
実施例21	4及び5	1	24	2	15.4
実施例22	4及び5	1	24	7	15.4
実施例23	4及び5	1	24	8	15.4
実施例24	4及び5	3	39.4	—	—
実施例25	4及び5	3	24	7	15.4
実施例26	4及び5	3	24	8	15.4
実施例27	4及び5	5	39.4	—	—
実施例28	4及び5	5	24	7	15.4
実施例29	4及び5	5	24	8	15.4
実施例30	4及び5	1	24	2	7.4
				9	8
比較例1	1及び3	7	89.5	—	—
比較例2	1及び3	8	89.5	—	—
比較例3	2	7	52.5	—	—
比較例4	2	8	52.5	—	—
比較例5	4及び5	7	39.4	—	—
比較例6	4及び5	8	39.4	—	—

表2に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。 \* 【0034】

\*

13  
表2：基本物性

サンプルNo	名称	Mw	Mn	i.v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	< 70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-MO	6800	3400	<0.25	< 70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	< 70	3.5	76
7	タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂						
8	MC 100 :日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	< 70	1.8	68

Tg：ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT845)、No. 2 (MT854)、No. 9 (MT849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

【0035】サンプルNo. 3 (T-745'-MO)：エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物とT-745 5に対し重量比で7%の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したもの。

サンプルNo 5. (T-745'-CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745'-M \* 30

\* O) のカルボキシル基の約70%を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

【0036】タフトンNE2155：Tg=65℃  
MC100：Tg=69℃、Mw=53000、Mn=23000、Mw/Mn=2.3

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機(キャノン社製PC100)に入れて性能試験を行った。次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機(リコー社製FT400i)に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

【0037】



	定着性 10枚/ 分	画像鮮明度		光透過性 624nm	スペント トナー性	非オフセ ット性
		細線 解像力	グレー スケール			
実施例1	○	○	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	△	△	△	△	△
実施例4	◎	○	○	○	○	△
実施例5	◎	○	○	○	○	△
実施例6	◎	○	○	○	○	○
実施例7	◎	△	△	△	△	○
実施例8	◎	○	○	○	○	◎
実施例9	○	○	○	—	○	△
実施例10	○	○	○	—	○	○
実施例11	○	○	○	—	△	△
実施例12	○	○	○	—	△	△
実施例13	◎	○	○	—	○	△
実施例14	◎	○	○	—	○	△
実施例15	◎	○	○	—	○	△
実施例16	◎	○	○	—	○	○
実施例17	◎	○	○	—	△	○
実施例18	◎	○	○	—	△	○
実施例19	◎	○	○	○	○	◎
実施例20	○	○	○	—	○	△
実施例21	○	○	○	—	○	○
実施例22	○	○	○	—	—	△
実施例23	○	○	○	—	—	△
実施例24	◎	○	○	—	—	△
実施例25	◎	○	○	—	—	△
実施例26	◎	○	○	—	—	△
実施例27	◎	○	○	—	—	○
実施例28	◎	○	○	—	—	○
実施例29	◎	○	○	—	—	○
実施例30	○	○	○	○	○	◎
比較例1	×	△	△	○	×	×
比較例2	×	×	×	×	×	×
比較例3	×	○	○	—	×	×
比較例4	×	○	○	—	×	×
比較例5	×	○	○	—	×	×
比較例6	×	○	○	—	×	×

実施例1～8、20～30および比較例1、2、5、6においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

【0038】評価方法と判定基準

1) 定着性

\* それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐摩耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40g/cm<sup>2</sup>であった。その

\* 50 試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。

各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

#### 【0039】2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下を×、201～300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、グレースケールに關し

#### 【0040】3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100 $\mu$ mのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624nmにおける透過率8%未満を×、8以上11%未満を△、11%以上を○とした。

10

20

#### 【0041】4) 耐スベントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスベントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2～0.5%を△、0.5%以上を×とした。

#### 【0042】5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90～180℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下(紙の印字濃度=0.15)の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0℃を×、1～20℃を△、21～40℃を○、40℃以上を◎とした。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成9年2月7日(1997.2.7)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量(Mn)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i.v.) $\geq 0.25$ dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度(HDT)が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量(Mn)が7500以上で重量平均分子量(Mw)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1

～100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99～0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマー又はジエン類により架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1～3の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 機能付与剤としてアミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹼、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸族アルコール、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類のワックスを用いたことを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCによる測定した数平均分子量(Mn)で7500未満、7500以上25,000未満そして25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションを含有することを特徴とする

請求項1～5の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

【0002】また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

【0003】

【従来の技術】静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がり背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号（平成7年12月29日出願）により、加熱ローラー定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン

(表1) トナーの一般的処方

(単位: 重量%)

	結着樹脂	着色剤	電荷調整剤	機能付与剤	磁性粉	溶剤
乾式二成分系	50～100	0～20	0～10	0～20	-	-
乾式非磁性一成分系	50～100	0～20	0～10	0～20	-	-
乾式磁性一成分系	0～100	0～20	0～10	0～20	0～60	-
乾式重合系	50～100	0～20	0～10	0～20		
液乾式トナー	15～50	0～10	0～5	0～10	-	50～70
液体トナー	15～50	0～10	0～5	0～10	-	50～70

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特願平7年第354063号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるト

樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮されることを述べた。

【0004】しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラー定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースター規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平7年第354063号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

【0005】因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方表は表1に示される。

ナーを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、結着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量(M<sub>n</sub>)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポ



リオレフィン樹脂のうち、極限粘度 (i.v.)  $\geq 0.25$  dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度 (HDT) が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量 (Mn) が7500以上で重量平均分子量 (Mw) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

【0008】従って本発明は、結着樹脂、着色剤、機能付与剤 (一般的には離型剤としてのワックス) および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィン (広義には非環式オレフィン) とシクロヘキセン、ノルボルネン等の二重結合を持った脂環式化合物 (シクロオレフィン) との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン系、チグラ系触媒を用いた重合法により得られた重合物である。

【0009】この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号、特開平5-9223号、特開平6-271628号などに開示されており、非環式オレフィンの1種類以上のモノマーとシクロオレフィンの1種類以上のモノマーを-78~150℃、特に好ましくは20~80℃および圧力0.01~64バールでアルミノキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニウムより成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合することにより得られる。

【0010】脂肪族または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解された状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。触媒の活性度ならびに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、重合時間、重合温度の条件を調整しなければならない。

【0011】また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ、好ましくは50:1~1:50で、特に好ましくは20:1~1:20に調整される。共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状ポリオレフィン樹脂のガラス転移点 (Tg) は、これらの仕込割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込組成比を

10~15重量% にすると、Tgはほぼ60~70℃となる。

【0012】また環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量や極限粘度の物性値は、反応時間や反応温度などの重合条件により変わるので、これにより所望の数平均分子量や極限粘度を有する前記樹脂を得ることができる。本発明で使用する無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは1000から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子量が15000未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは4000~15000未満の範囲にあり、i.v. (極限粘度)  $< 0.25$  dl/gで、HDT (熱変形温度DIN 53461-B)  $< 70$ ℃の低粘度の樹脂と、GPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは15000から100000の範囲にあり、i.v.  $\geq 0.25$  dl/gでHDT  $\geq 70$ ℃の高粘度の樹脂との混合物であってもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも1つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていたりもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、Mnが7500というのはMwが15000にほぼ相当する。

【0013】前記の高・低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、極限粘度i.v. および熱変形温度 (HDT) を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられるMw/Mnが1~2.5と小さいこと、即ち単分散および単分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帯電量分布の均一性や帯電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に溶融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたものとなり好ましい。

【0014】また前記の高・および低粘度の環状構造を

有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF6B（ヘキスト社製）を添加し、十分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも十分に応用が可能である。また当該樹脂はDSC法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0015】また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0016】本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

【0017】非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

【0018】また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

【0019】つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが

7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

【0020】相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレン-アクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいはこれらの混合物をいう。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、結着樹脂100重量部とした場合、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0021】環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。ただし、該樹脂を重合させる場合に、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、アクリル酸系モノマーを混合すると、メタロセン触媒の活性の低下により重合させることができない。よって、先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法がとられる。

【0022】このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は大きくわけて2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの部分に無水マレイン酸を反応させるものである。この方



法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1～15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。該樹脂に対して重量比で1%未満の無水マレイン酸の導入は、他の樹脂との相容性や顔料の分散性に効果を示さない。また無水マレイン酸が15%を超えると分子間架橋が発生し易くなり、分子量が極度に増大して、混練性、粉碎性が実用に適さなくなる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

【0023】また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

【0024】他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリュウ等で混合溶融し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば靱性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示(米国特許第4,693,941号明細書)され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20～80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅(II)で中和したものが報告されている。

【0025】本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステ

ル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

【0026】即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

【0027】この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-第三ブチルーサリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

【0028】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンターに応用できる。

【0029】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

分子量測定のためのGPC測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム：JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相：1,2-ジクロロベンゼン(135℃)

(流速 0.5mL/分)

検出器：示差屈折計

極限粘度の測定法：デカリン100mLに該樹脂0.5gを均等に溶解させた

ときの、135℃における固有粘度

(トナーの調製方法1)

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤(ヘキ



スト社製、コピーチャージNX) 1重量%、アミドワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙霧質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料(ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B) 5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130℃で溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 $\mu$ mに調製してトナーを作成した。

【0030】(トナーの調製方法2)

乾式磁性一成分系；磁性粉(チタン工業社製、BL100) 40重量%、電荷調整剤(ヘキスト社製、コピーチャージNX) 1重量%、ワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙霧質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、体質顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム(白石カルシウム社製) 2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150℃で溶融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 $\mu$ mに調製してトナーを作成した。

【0031】(トナーの調整方法3)

乾式重合系；電荷調整剤(ヘキスト社製、コピーチャージNX) 1重量%、ワックス(日本精化社製、BNT) 4重量%、煙霧質シリカ(ワッカーケミー社製、HDK-H2000) 0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料(ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B) 5重量%を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量%に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10 $\mu$ mに調製してトナーを作成した。

【0032】(トナーの調整法4)

液乾式系；乾式重合系の処方得られたトナー40重量%と電解液(エクソン社製、アイソパーH) 60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

(トナーの調製方法5)

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック(三菱化学社製、MA-7) 1重量部、電荷調整剤(ヘキスト社製、リフレックスブルーR51) 0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量%と電解液(エクソン社製、アイソパーH) 60重量%を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

【0033】

表1

実施例又は 比較例No.	トナーの 調整方法	結着樹脂の処方			
		サンプルNo.	重量%	サンプルNo.	重量%
実施例1	1及び3	1	89.5	—	—
実施例2	1及び3	1	60	2	29.5
実施例3	1及び3	1	60	7	29.5
実施例4	1及び3	3	60	—	—
実施例5	1及び3	3	89.5	7	29.5
実施例6	1及び3	5	60	—	—
実施例7	1及び3	5	60	7	29.5
実施例8	1及び3	1	60	2	14.5
				9	15
実施例9	2	1	52.5	—	—
実施例10	2	1	30	2	22.5
実施例11	2	1	30	7	22.5
実施例12	2	1	30	8	22.5
実施例13	2	3	52.5	—	—
実施例14	2	3	30	7	22.5
実施例15	2	3	30	8	22.5
実施例16	2	5	52.5	—	—
実施例17	2	5	30	7	22.5
実施例18	2	5	30	8	22.5
実施例19	2	1	30	2	11
	2			9	11.5
実施例20	4及び5	1	39.5	—	—
実施例21	4及び5	1	24	2	15.4
実施例22	4及び5	1	24	7	15.4
実施例23	4及び5	1	24	8	15.4
実施例24	4及び5	3	39.4	—	—
実施例25	4及び5	3	24	7	15.4
実施例26	4及び5	3	24	8	15.4
実施例27	4及び5	5	39.4	—	—
実施例28	4及び5	5	24	7	15.4
実施例29	4及び5	5	24	8	15.4
実施例30	4及び5	1	24	2	7.4
				9	8
比較例1	1及び3	7	89.5	—	—
比較例2	1及び3	8	89.5	—	—
比較例3	2	7	52.5	—	—
比較例4		8	52.5	—	—
比較例5	4及び5	7	39.4	—	—
比較例6	4及び5	8	39.4	—	—

表2に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

【0034】

表2：基本物性

サンプルNo	名称	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	i. v.	EDT	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub>
1	MT 845	6250	3350	0.19	< 70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-MO	6800	3400	<0.25	< 70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	< 70	3.5	76
7	タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂						
8	MC 100 :日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	< 70	1.8	68

T<sub>g</sub> : ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT845)、No. 2 (MT854)、No. 9 (MT849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

【0035】サンプルNo. 3 (T-745'-MO) : エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物とT-745' に対し重量比で7% の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したものである。

サンプルNo. 5. (T-745'-CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745'-M

O) のカルボキシル基の約70% を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたものである。

【0036】タフトンNE2155: T<sub>g</sub>=65℃

MC100: T<sub>g</sub>=69℃、M<sub>w</sub>=53000、M<sub>n</sub>=23000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.3

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機(キャノン社製PC100)に入れて性能試験を行った。次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機(リコー社製FT400i)に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

【0037】



表3

	定着性 10枚/ 分	画像鮮明度		光透過性 624nm	スベント トナー性	非オフセ ット性
		細線 解像力	グレー スケール			
実施例1	○	○	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	△	△	△	△	△
実施例4	◎	○	○	○	○	△
実施例5	◎	○	○	○	○	△
実施例6	◎	○	○	○	○	○
実施例7	◎	△	△	△	△	○
実施例8	◎	○	○	○	○	◎
実施例9	○	○	○	—	○	△
実施例10	○	○	○	—	○	○
実施例11	○	○	○	—	△	△
実施例12	○	○	○	—	△	△
実施例13	◎	○	○	—	○	△
実施例14	◎	○	○	—	○	△
実施例15	◎	○	○	—	○	△
実施例16	◎	○	○	—	○	○
実施例17	◎	○	○	—	△	○
実施例18	◎	○	○	—	△	○
実施例19	◎	○	○	○	○	◎
実施例20	○	○	○	—	○	△
実施例21	○	○	○	—	○	○
実施例22	○	○	○	—	—	△
実施例23	○	○	○	—	—	△
実施例24	◎	○	○	—	—	△
実施例25	◎	○	○	—	—	△
実施例26	◎	○	○	—	—	△
実施例27	◎	○	○	—	—	○
実施例28	◎	○	○	—	—	○
実施例29	◎	○	○	—	—	○
実施例30	◎	○	○	○	○	◎
比較例1	×	△	△	○	×	×
比較例2	×	×	×	×	×	×
比較例3	×	○	○	—	×	×
比較例4	×	○	○	—	×	×
比較例5	×	○	○	—	×	×
比較例6	×	○	○	—	×	×

実施例1～8、20～30および比較例1、2、5、6においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

【0038】評価方法と判定基準

1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40g/cm<sup>2</sup>であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。

各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

【0039】2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット/インチ以下を×、201～300ドット/インチを△、301ドット/インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満を×、65以上75%未満を△、75%以上を○とした。

【0040】3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100 $\mu$ mのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624nmにおける透過率8%未満を×、8以上11%未満を△、11%以上を○とした。

【0041】4) 耐スペントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2～0.5%を△、0.5%以上を×とした。

【0042】5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90～180℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下(紙の印字濃度=0.15)の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0℃を×、1～20℃を△、21～40℃を○、40℃以上を◎とした。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 徹

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(72)発明者 新井 智

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト  
インダストリー 株式会社内

(72)発明者 法元 琢也

静岡県小笠郡大東町千浜3810 ヘキストイ  
ンダストリー 株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 CA02  
CA04 CA07 CA08 CA13 CA14  
CA17 CB07 CB13 DA04 DA06  
DA10 EA03 EA06 EA07 FA01  
FA06 FA07